

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 043 345 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
03.09.2003 Bulletin 2003/36

(51) Int Cl.7: **C08F 293/00, C08G 81/02,
A61K 7/02**

(21) Numéro de dépôt: **00400584.9**

(22) Date de dépôt: **03.03.2000**

(54) **Composition cosmétique comprenant des polymères ayant une structure en étoiles et leur utilisation**

Zusammensetzungen für Kosmetik enthaltend sternförmige Polymerisate und ihre Anwendung

Cosmetic composition containing star shaped polymers and their use

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(30) Priorité: **06.04.1999 FR 9904256**

(43) Date de publication de la demande:
11.10.2000 Bulletin 2000/41

(73) Titulaire: **L'OREAL
75008 Paris (FR)**

(72) Inventeur: **Mougin, Nathalie
75011 Paris (FR)**

(74) Mandataire: **Dodin, Catherine
L'Oreal-D.P.I.,
6, rue Bertrand Sincholle
92585 Clichy Cédex (FR)**

(56) Documents cités:
**WO-A-86/00626 DE-A- 4 328 004
DE-A- 19 602 540 US-A- 5 804 664**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 043 345 B1

Description

[0001] La présente invention a trait à une composition, notamment cosmétique, comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère de structure ordonnée bien particulière. Ces compositions trouvent une application particulière dans le domaine du soin de la peau, notamment du visage, et plus spécialement pour le traitement, c'est-à-dire la diminution, l'effacement et/ou le lissage des rides et/ou ridules de la peau des êtres humains.

[0002] Au cours du processus de vieillissement, il apparaît différents signes caractéristiques sur la peau tels que l'apparition de ridules et/ou de rides, en augmentation avec l'âge. On constate en particulier une désorganisation du "grain" de la peau, c'est-à-dire que le micro-relief est moins régulier et présente un caractère anisotrope.

[0003] Il est connu de traiter ces signes du vieillissement en utilisant des compositions contenant des actifs capables de lutter contre le vieillissement, tels que les α -hydroxyacides, les β -hydroxyacides et les rétinoïdes. Ces actifs agissent sur les rides en éliminant les cellules mortes de la peau et en accélérant le processus de renouvellement cellulaire. Toutefois, ces actifs présentent l'inconvénient de n'être efficaces pour le traitement des rides qu'après un certain temps d'application. Or, on cherche de plus en plus à obtenir un effet immédiat, conduisant rapidement à un lissage des rides et/ou ridules et à la disparition, même temporaire, des marques de fatigue.

[0004] Il a alors notamment été proposé d'utiliser une dispersion aqueuse de particules de polymère comme agent tenseur de la peau, conduisant à un camouflage des rides par lissage de la peau.

Toutefois, ces compositions se présentent toujours sous forme aqueuse, ce qui peut entraîner, d'une part, des problèmes bactériologiques, et surtout, d'autre part, un démaquillage trop aisé en présence d'eau. En effet, il n'est pas possible, avec cette solution, de préparer une composition présentant une bonne rémanence à l'eau.

[0005] Par ailleurs, on connaît, par le document WO86/00626 des polymères étoiles de type acryliques, susceptibles d'être employés notamment comme agent renforteur dans les domaines des matériaux composites, des matériaux plastiques, des revêtements pour automobiles ou camions.

On connaît également par le document US5804664 des polymères étoiles à branches multiples, comprenant au moins un polyisobutylène, et pouvant être employés comme agent modificateur de viscosité ou comme additif pour les huiles de moteur.

On connaît encore par DE4328004 des copolymères blocs, notamment diblocs, à base de polyméthacrylates et/ou de polyacrylates, qui trouvent une application dans le domaine thermoplastique.

[0006] La demanderesse a constaté que, de façon surprenante et inattendue, l'utilisation de polymères

bien particuliers, présentant une structure ordonnée spécifique, pouvait permettre l'obtention d'une composition susceptible d'être appliquée sur la peau et qui pouvait permettre d'améliorer le 'camouflage' et/ou d'estomper les rides et/ou ridules déjà formées.

En effet, les polymères mis en oeuvre dans la présente invention ont des caractéristiques physiques bien déterminées et constituent des agents tenseurs particulièrement efficaces. On entend par « agent tenseur » des composés susceptibles d'avoir un effet tenseur, c'est-à-dire pouvant tendre la peau et, par cet effet de tension, lisser la peau et y faire diminuer voire disparaître de façon immédiate les rides et les ridules.

Par ailleurs, les compositions ainsi obtenues présentent une bonne rémanence à l'eau.

[0007] Ainsi, un objet de la présente invention est une composition cosmétique de protection ou de soin de la peau notamment du visage ou du cou, comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable défini, au moins un polymère de structure "en étoiles" tel que ci-après défini.

[0008] Un autre objet de l'invention est un procédé de traitement cosmétique d'une peau ridée consistant à appliquer sur celle-ci une composition cosmétique telle que ci-dessus, en une quantité efficace pour estomper la ride ou la ridule par effet tenseur.

[0009] Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'au moins un polymère tel que ci-dessous défini, dans une composition cosmétique ou pour la préparation d'une composition pharmaceutique pour diminuer, effacer, camoufler et/ou estomper les rides et/ou les ridules de la peau.

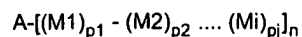
[0010] Les compositions selon l'invention présentent une texture légère et sont très confortables à porter tout au long de la journée. Elles permettent l'obtention d'un film de très bonne tenue, mou, souple, élastique et flexible sur la peau; il suit les mouvements du support sur lequel il est déposé, sans se craqueler et/ou se décoller. Il adhère notamment parfaitement sur la peau du visage.

Les compositions selon l'invention sont facilement applicables et s'étalent aisément. Elles permettent d'estomper immédiatement après application les rides et les ridules à la surface de la peau.

Les compositions de l'invention peuvent notamment être appliquées sur le visage et/ou sur le cou, notamment sur le décolleté.

Les compositions peuvent être aisément démaquillées, par exemple à l'aide d'un démaquillant usuel notamment à base huileuse.

[0011] La composition selon l'invention comprend donc un polymère dont la structure en "étoiles" peut être illustrée, de manière générale, par la formule suivante (I) :



dans laquelle :

- A représente un centre multifonctionnel, de fonctionnalité "n", n étant un entier supérieur à 2, de préférence compris entre 4 et 10,
- $[(M1)_{p1} - (M2)_{p2} \dots (Mi)_{pi}]$ représente une chaîne polymérique, aussi appelée "branche", constituée de monomères Mi polymérisés, identiques ou différents, ayant un indice de polymérisation pi , chaque branche étant identique ou différente, et étant greffée de manière covalente sur ledit centre A;
- i étant supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 2 et 10;
- pi étant supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 10 et 20 000.

[0012] De préférence, les chaînes polymériques se présentent sous forme de blocs, de masse moléculaire supérieure ou égale à 500, pouvant aller jusqu'à 2 000 000.

[0013] Dans un mode de réalisation préférée, le polymère utilisé dans le cadre de la présente invention peut être obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée, également appelée polymérisation radicalaire "vivante". Cette technique permet notamment de surmonter les limitations inhérentes à la polymérisation radicalaire classique, c'est-à-dire qu'elle permet notamment de contrôler la longueur des chaînes du polymère formé, et de ce fait d'obtenir des structures blocs.

La polymérisation radicalaire contrôlée permet de réduire les réactions de désactivation de l'espèce radicalaire en croissance, en particulier l'étape de terminaison, réactions qui, dans la polymérisation radicalaire classique, interrompent la croissance de la chaîne polymérique, de façon irréversible et sans contrôle.

Afin de diminuer la probabilité des réactions de terminaison, il a été proposé de bloquer, de façon transitoire et réversible, l'espèce radicalaire en croissance, en formant des espèces actives dites "dormantes" à l'aide de liaisons de faible énergie de dissociation.

[0014] On utilise des liaisons de type C-halogénure (en présence de complexe métal/ligand). On parle alors de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes, aussi connue sous l'abréviation ATRP. Ce type de polymérisation se traduit par un contrôle de la masse des polymères formés et par un faible indice de polydispersité en poids des chaînes.

D'une manière générale, la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes s'effectue par polymérisation :

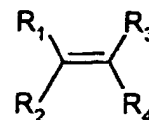
- d'un ou plusieurs monomères polymérisables radicalairement, en présence
- d'un initiateur ayant au moins un atome ou un groupe radicalairement transférable,
- d'un composé comprenant un métal de transition, susceptible de participer à une étape de réduction avec l'initiateur et une chaîne polymérique "dormante", et

- d'un ligand, pouvant être choisi parmi les composés comprenant un atome d'azote (N), d'oxygène (O), de phosphore (P) ou de soufre (S), susceptibles de se coordonner par une liaison σ audit composé comprenant un métal de transition, ou parmi les composés comprenant un atome de carbone susceptibles de se coordonner par une liaison π ou σ audit composé comprenant un métal de transition, la formation de liaisons directes entre ledit composé comprenant un métal de transition et le polymère en formation étant évitées.

Ce procédé est en particulier illustré dans la demande WO97/18247, dont l'homme du métier pourra tirer enseignement pour préparer les polymères entrant dans le cadre de la présente invention.

[0015] La nature et la quantité des monomères, initiateur(s), composé(s) comprenant le métal de transition et ligand(s) seront choisies par l'homme du métier sur la base de ses connaissances générales, en fonction du résultat recherché.

[0016] En particulier, les monomères "M" peuvent être choisis, seuls ou en mélange, parmi les composés à insaturation éthylénique, radicalairement polymérisables, répondant à la formule :



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont, indépendamment les uns des autres, choisis parmi :

- un atome d'hydrogène;
- un atome d'halogène;
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, plus préférentiellement 1-4, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes et/ou un ou plusieurs radicaux -OH;
- un radical alcényle ou alkynyle, linéaire ou ramifié, ayant 2 à 10, de préférence 2-6, plus préférentiellement 2-4, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes;
- un radical hydrocarboné cyclique (cycloalkyle) ayant 3 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, d'azote, de soufre, d'oxygène;
- un radical choisi parmi CN , $C(=Y)R^5$, $C(=Y)NR^6R^7$,

YC(=Y)R⁵, NC(=Y)R⁵ cyclique, SOR⁵, SO₂R⁵, OSO₂R⁵, NR⁸SO₂R⁵, PR⁵₂, P(=Y)R⁵₂, YPR⁵₂, YP(=Y)R⁵₂, NR⁸₂ qui peut être quaternisé avec un groupe additionnel R⁸, aryle et hétérocyclyle. avec :

- Y représente O, S ou NR⁸ (de préférence O),
- R⁵ représente un radical alkyle, alkylthio, alcoxy, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; un radical OH; un radical OM' avec M' = métal alcalin; un radical aryloxy ou un radical heterocycloxy;
- R⁶ et R⁷ représentent, indépendamment l'un de l'autre, H ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; étant donné que R⁶ et R⁷ peuvent être joints pour former un groupe alkylène ayant 2-7, de préférence 2-5, atomes de carbone;
- R⁸ représente H; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone ou un radical aryle;
- un radical -COOR dans lequel R est un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes;
- un radical -CONHR' dans lequel R' est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes;
- un radical -OCOR" dans lequel R" est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes;
- un radical comprenant au moins un atome de silicium, et notamment des radicaux tels que : un radical -R-siloxane; un radical -CONHR-siloxane; un radical -COOR-siloxane ou un radical -OCO-R-siloxane, dans lesquels R est un radical alkyle, alkylthio, alcoxy, aryloxy ou hétérocycloxy, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone.

[0017] Par siloxane, on entend un composé comprenant des motifs (-SiR^aR^bO-)n, dans lesquels R^a et R^b peuvent représenter, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène; un halogène; un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant 1 à 36 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes; un radical hydrocarboné cyclique ayant 1 à 20 atomes de carbone; n étant supérieur ou égal à 1.

Notamment on peut citer les polydiméthylsiloxanes (PDMS) comprenant 1 à 200, de préférence moins de 100, motifs de répétition.

[0018] Par ailleurs, R¹ et R³ peuvent être reliés entre eux de manière à former un cycle de formule (CH₂)n, qui peut être substitué par un ou plusieurs halogènes et/ou oxygènes et/ou azote, et/ou par des radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone.

[0019] Par 'aryle' ou 'hétérocyclyle' on entend la définition communément comprise par l'homme du métier et qui peut être illustrée par l'art antérieur WO97/18247.

[0020] De préférence, on peut choisir les monomères M dans le groupe constitué par :

- les esters acryliques ou méthacryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'alcools aromatiques, de préférence en C₁-C₂₀ tel que le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle ;
- les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle en C₁-C₄ tels que le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle ou le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle;
- les (méth)acrylates d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol, de polyéthylèneglycol, à extrémité hydroxyle ou éther;
- les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés en C₁-C₁₀ ou cycliques en C₁-C₆ et/ou d'alcools aromatiques, de préférence en C₁-C₆, tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le benzoate de vinyle, le tertio-butyl benzoate de vinyle ;
- la N-vinylpyrrolidone; la vinylcaprolactame; les vinyl N-alkylpyrroles ayant 1 à 6 atomes de carbone; les vinyl-oxazoles; les vinyl-thiazoles; les vinylpyrrimidines; les vinylimidazoles; les vinyl cétones;
- les amides (méth)acryliques obtenues à partir d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'amines aromatiques, de préférence en C₁-C₂₀ telles que le tertibutylacrylamide; les (méth)acrylamides tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, les dialkyl(C₁-C₄) (méth)acrylamides ;
- les oléfines tels que l'éthylène, le propylène, le styrène ou le styrène substitué;
- les monomères acryliques ou vinyliques fluorés ou perfluorés, notamment les esters (méth)acryliques à motifs perfluoroalkyle;
- les monomères comportant une fonction amine sous forme libre ou bien partiellement ou totalement neutralisée ou bien partiellement ou totalement quaternisée tels que le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, le diméthylaminoéthyl méthacrylamide, la vinylamine, la vinylpyridine, le chlorure de dialyldiméthylammonium;
- les carboxybétaïnes ou les sulfobétaïnes obtenues par quaternisation partielle ou totale de monomères à insaturation éthylénique comportant une fonction amine par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogénure mobile (chloroacétate de sodium par

exemple) ou par des sulfones cycliques (propane sulfone);

- les (méth)acrylates ou (méth)acrylamides silico-
nés, notamment les esters(méth)acryliques à mo-
tifs siloxane;
- leurs mélanges.

[0021] Les monomères particulièrement préférés sont choisis parmi :

- les esters (méth)acryliques obtenus à partir d'alco-
ols aliphatiques, linéaires ou ramifiés, de préféren-
ce en C₁-C₂₀;
- les esters (méth)acryliques en C₁-C₂₀ à motifs per-
fluoroalkyle;
- les esters(méth)acryliques en C₁-C₂₀ à motifs si-
loxane;
- les amides (méth)acryliques obtenues à partir
d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques
et/ou d'amines aromatiques, de préférence en
C₁-C₂₀ telles que le tertibutylacrylamide; les
(méth)acrylamides tels que l'acrylamide, le méthac-
rylamide, les dialkyl(C₁-C₄)(méth)acrylamides ;
- les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques
obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou
ramifiés en C₁-C₁₀ ou cycliques en C₁-C₆ ;
- la vinylcaprolactame ;
- le styrène éventuellement substitué;
- leurs mélanges.

[0022] Dans le cadre de la présente invention, l'initia-
teur peut être tout composé, notamment moléculaire ou
polymérique, ayant au moins deux atomes et/ou grou-
pes radicalairement transférables par polymérisation.
Notamment, l'initiateur peut être un oligomère ou un po-
lymère susceptible d'être obtenu par polymérisation ra-
dicalaire, par polycondensation, par polymérisation
anionique ou cationique, ou par ouverture de cycles.
Lesdits atomes et/ou groupes transférables peuvent
être situés aux extrémités de la chaîne polymérique ou
le long du squelette.

[0023] En particulier, on peut citer les composés cor-
respondant à l'une des formules suivantes :

- $R^{11}_x R^{12}_y R^{13}_z C-(RX)_t$ dans laquelle x, y et z repré-
sentent un entier allant de 0 à 4, t un entier allant
de 1 à 4, et $x+y+z=4-t$;
- $R^{13}_x C_6-(RX)_y$ (cycle à 6 carbones, saturé) dans la-
quelle x représente un entier allant de 7 à 11, y re-
présente un entier allant de 1 à 5, et $x+y=12$;
- $R^{13}_x C_6-(RX)_y$ (cycle à 6 carbones, insaturé) dans
laquelle x représente un entier allant de 0 à 5, y re-
présente un entier allant de 1 à 6, et $x+y=6$;
- $[-(R^{11})(R^{12})(R^{13})C-(RX)]_n$ dans laquelle n est su-
périeur ou égal à 1; cyclique ou linéaire;

- $[-(R^{12})_x C_6 (RX)_y - R^{11}]_n$ dans laquelle x représente
un entier allant de 0 à 6, y représente un entier allant
de 1 à 6, et n est supérieur ou égal à 1, avec $x+y=4$
ou 6; cyclique ou linéaire;

- $[-(R^{12})_x C_6 (RX)_y - R^{11}]_n$ dans laquelle x représente
un entier allant de 0 à 12, y représente un entier
allant de 1 à 12, et n est supérieur ou égal à 1, avec
 $x+y=10$ ou 12; cyclique ou linéaire;

- $[-(OSi(R^{11})_x(RX)_y)]_n$, cyclique ou linéaire, dans la-
quelle x et y représentent un entier allant de 0 à 2,
et n est supérieur ou égal à 1, avec $x+y=2$;

- $R^{11}N-X_2$

- $(R^{11})_x P(O)_y - X_{3-x}$ dans laquelle x et y représentent
des entiers allant de 0 à 2, et $x+y=5$;

- $(R^{11}O)_x P(O)_y - X_{3-x}$ dans laquelle x et y représentent
des entiers allant de 0 à 2, et $x+y=5$;

- $[-(R^{11})_t N_z P(O)_x (O-RX)_y]_n$, cyclique ou linéaire,
dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 4,
y représente un entier allant de 1 à 5, z représente
un entier allant de 0 à 2 et t représente un entier
allant de 0 à 3, et n est supérieur ou égal à 1;
dans lesquelles :

R, R¹¹, R¹² et R¹³ représentent, indépendamment
l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou d'halogène;
un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20,
de préférence 1-10 et plus préférentiellement 1-6
atomes de carbone; un radical cycloalkyle ayant 3-8
atomes de carbone; un radical -C(=Y)R⁵, -C(=Y)
NR⁶R⁷ ou -R⁸₃Si (voir les définitions de R⁵ à R⁸ ci-
dessus); -COCl, -OH, -CN, un radical alkényle ou
alkynyle ayant 2-20, de préférence 2-6, atomes de
carbone; un radical oxiranyle, glycidyle, alkylène ou
alkénylène substitué avec un oxiranyle ou un glyci-
dyle; un radical aryle, heterocyclyle, aralkyle, aral-
kenyle; un radical alkyle ayant 1-6 atomes de car-
bone dans lequel tout ou partie des atomes d'hy-
drogène sont substitués soit par des atomes
d'halogènes tels que fluor, chlore ou brome, soit par
un groupe alcoxy ayant 1-4 atomes de carbone ou
par un radical aryle, heterocyclyle, -C(=Y)R⁵, -C
(=Y)NR⁶R⁷, oxiranyle, glycidyle;

X représente un atome d'halogène tel que Cl, Br, I,
ou un radical -OR', -SR, -SeR, -OC(=O)R', -OP(=O)
R', -OP(=O)(OR')₂, -OP(=O)OR', -O-NR'₂, -S-C
(=S)NR'₂, -CN, -NC, -SCN, -CNS, -OCN, -CNO et
-N₃, dans lequel R' représente un radical alkyle
ayant 1-20 atomes de carbone éventuellement
substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes
notamment de fluor et/ou de chlore; et R représente
un radical aryle ou alkyle, linéaire ou ramifié, ayant

1-20, de préférence 1-10, atomes de carbone; le groupement -NR'² pouvant en outre représenter un groupement cyclique, les deux groupes R' étant joints de manière à former un hétérocycle à 5, 6 ou 7 membres.

[0024] De préférence, X représente un atome d'halogène et notamment un atome de chlore ou de brome.

[0025] De préférence, on choisit l'initiateur parmi les composés de formule

- $R^{13}_x C_6 (RX)_y$ (cycle à 6 carbones, saturé) dans laquelle x représente un entier allant de 7 à 11, y représente un entier allant de 1 à 5, et $x+y=12$;
- $[-(R^{12})_x C_6 (RX)_y - R^{11}-]_n$ dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 6, y représente un entier allant de 1 à 6, et n est supérieur ou égal à 1, avec $x+y=4$ ou 6; cyclique ou linéaire; et
- $[-OSi (R^{11})_x (RX)_y]_n$, cyclique ou linéaire, dans laquelle x et y représentent un entier allant de 0 à 2, et n est supérieur ou égal à 1, avec $x+y=2$.

[0026] En particulier, on peut citer comme initiateur, les composés suivants :

- l'octa-2-isobutyrylbromide-octatertiobutyl-calix(8) arène,
- l'octa-2-propionylbromide -octatertiobutyl-calix(8) arène, et
- l'hexakis α -bromométhylbenzène.

[0027] Le composé comprenant un métal de transition, susceptible de participer à une étape de réduction avec l'initiateur et une chaîne polymérique "dormante", peut être choisi parmi ceux qui correspondent à la formule $M^{n+}X'_n$, dans laquelle :

- M peut être choisi parmi Cu, Au, Ag, Hg, Ni, Pd, Pt, Rh, Co, Ir, Fe, Ru, Os, Re, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta et Zn,
- X' peut représenter un halogène (brome ou chlore notamment), OH, $(O)_{1/2}$, un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone, $(SO_4)_{1/2}$, $(PO_4)_{1/3}$, $(HPO_4)_{1/2}$, (H_2PO_4) , un radical triflate, hexafluorophosphate, méthanesulfonate, arylsulfonate, SeR, CN, NC, SCN, CNS, OCN, CNO, N_3 et $R'CO_2$, dans lequel R représente un radical aryle ou alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 atomes de carbone, et R' représente H ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-6 atomes de carbone, ou un radical aryle, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes notamment de fluor et/ou de chlore;
- n est la charge du métal.

[0028] De préférence, on choisit M représentant le cuivre ou le ruthénium, et X' représentant le brome ou le chlore.

En particulier, on peut citer le bromure de cuivre.

- 5 **[0029]** Parmi les ligands susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on peut citer les composés comprenant au moins un atome d'azote, d'oxygène, de phosphore et/ou de soufre, susceptibles de se coordonner par une liaison σ au composé comprenant un métal de transition.

- 10 On peut aussi citer les composés comprenant au moins deux atomes de carbone susceptibles de se coordonner par une liaison π audit composé comprenant un métal de transition.

- 15 On peut encore citer les composés comprenant au moins un atome de carbone susceptibles de se coordonner par une liaison σ audit composé comprenant un métal de transition, mais qui ne forment pas de liaison carbone-carbone avec le monomère lors de la polymérisation, c'est-à-dire qui ne participent pas à des réactions de β -addition avec les monomères.

- 20 On peut encore citer les composés susceptibles de se coordonner par une liaison μ ou η audit composé comprenant un métal de transition.

- 25 **[0030]** Notamment, on peut citer les composés de formule : $R^9-Z-(R^{14}-Z)_m-R^{10}$ dans laquelle :

- R^9 et R^{10} sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 atomes de carbone; un radical aryle; un radical hétérocyclique; un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone substitué avec un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone ou un radical dialkylamino ayant 1-4 atomes de carbone ou un radical $-C(=Y)R^5$ ou $C(=Y)NR^6R^7$ et/ou $YC(=Y)R^8$ (voir les définitions de R^5 à R^8 et Y ci-dessus); étant donné que R^9 et R^{10} peuvent être joints de manière à former un cycle, saturé ou insaturé;
- 30 - R^{14} représente, indépendamment les uns des autres, un groupe divalent choisi parmi les alcanediyles ayant 2-4 atomes de carbone; les alkénylènes ayant 2-4 atomes de carbone; les cycloalcanediyles ayant 3-8 atomes de carbone; les cycloalkénylènes ayant 3-8 atomes de carbone; les arénylènes et les hétérocyclylènes;
- Z représente O, S, NR^{15} ou PR^{15} avec R^{15} représentant H; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; un radical aryle; un radical hétérocyclique; un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone substitué avec un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone ou un radical dialkylamino ayant 1-4 atomes de carbone ou un radical $-C(=Y)R^5$ ou $-C(=Y)NR^6R^7$ et/ou $YC(=Y)R^8$ (voir les définitions de R^5 à R^8 et Y ci-dessus);
- 40 - m est compris entre 0 et 6.

[0031] On peut également citer les composés de

formule : $R^{20}R^{21}C[C(=Y)R^5]$ dans laquelle :

- R^{20} et R^{21} sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène; un atome d'halogène; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 atomes de carbone; un radical aryle; un radical hétérocyclique; étant donné que R^{20} et R^{21} peuvent être joints de manière à former un cycle, saturé ou insaturé; étant donné que chaque radical peut en outre être substitué avec un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone, un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone ou un radical aryle;
- R^5 et Y étant définis ci-dessus.

[0032] On peut encore citer comme ligands, le monoxyde de carbone; les porphyrines et les porphycènes, éventuellement substitués; l'éthylènediamine et le propylènediamine, éventuellement substitués; les multiamines avec amines tertiaires telles que le pentaméthyl-diéthylènetriamine; les aminoalcools tels que l'aminéthanol et l'aminopropoanol, éventuellement substitués; les glycols tels que l'éthylèneglycol ou le propylèneglycol, éventuellement substitués; les arènes tels que le benzène, éventuellement substitués; le cyclopentadiène, éventuellement substitué; les pyridines et bipyridines, éventuellement substituées; l'acétonitrile; la 1,10-phénanthroline; les cryptands et les éthers-couronnes; la spartéine.

[0033] Les ligands préférés sont choisis notamment parmi les pyridines et bipyridines, éventuellement substituées par des radicaux alkyls en C2-C15, en particulier en C6-C12, et notamment le radical nonyle; les multiamines avec amines tertiaires telles que la pentaméthyl-diéthylènetriamine.

[0034] La polymérisation des monomères, en présence de l'initiateur, du composé comprenant un métal de transition et du ligand qui joue le rôle d'activateur, conduit à l'obtention d'un polymère ayant une structure d'étoiles, qui peut être représentée par la formule (I) donnée ci-dessus, dans laquelle les monomères se sont polymérisés pour donner "n" chaînes polymériques, semblables ou différentes, toutes reliées à un centre multifonctionnel A qui dérive de l'initiateur.

[0035] On a constaté que pour atteindre le but poursuivi par la présente invention, c'est-à-dire obtenir une composition qui ne présente pas les inconvénients de l'art antérieur et qui soit en particulier confortable à appliquer et à porter, tout en permettant d'estomper les rides/rides, il était nécessaire de choisir un polymère répondant aux critères suivants :

- il doit comprendre un ou plusieurs monomères Mi dont l'homopolymère correspondant présente une Tg supérieure ou égale à environ 10°C, de préférence supérieure ou égale à 15°C, et encore mieux supérieure ou égale à 20°C;
- ce ou ces monomères Mi étant présents, dans le polymère final, en une quantité minimale d'environ

45% en poids, de préférence en une quantité comprise entre 55 et 99% en poids, et encore mieux en une quantité de 75-90% en poids, par rapport au poids total de monomères.

[0036] Il n'est pas nécessaire que le polymère comprenne d'autres monomères.

Toutefois, il est possible qu'il comprenne en outre un ou plusieurs monomères Mj dont l'homopolymère correspondant présente une Tg inférieure ou égale à environ 10°C, de préférence inférieure ou égale à 5°C, et encore mieux inférieure ou égale à 0°C.

Dans ce cas, ce ou ces monomères Mj sont présents, dans le polymère final, en une quantité maximale d'environ 55% en poids, de préférence en une quantité comprise entre 1 et 45% en poids, et encore mieux en une quantité de 10-25% en poids, par rapport au poids total de monomères.

[0037] La mesure de Tg (température de transition vitreuse) est effectuée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ASTM D3418-97.

[0038] Les polymères tels que définis dans la présente invention doivent être filmogènes ou peuvent être rendus filmogènes par addition d'un agent auxiliaire de filmification. Par filmogène, on entend que le polymère, après application sur un support et évaporation du solvant (aqueux ou organique) conduit à un film transparent et non craquelé.

[0039] Un tel agent auxiliaire de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et peut être notamment choisi parmi les agents plastifiants et/ou parmi les agents de coalescence. En particulier, on peut citer, seuls ou en mélange :

- les glycols et leurs dérivés tels que le diéthylène glycol éthyléther, le diéthylène glycol méthyléther, le diéthylène glycol butyléther, le diéthylène glycol hexyléther, l'éthylène glycol éthyléther, l'éthylène glycol butyléther, l'éthylène glycol hexyléther;
- les esters de glycérol, tels que le diacétate de glycérol (diacétine) et le triacétate de glycérol (triacétine);
- les dérivés de propylène glycol et en particulier le propylène glycol phényléther, le propylène glycol diacétate, le propylène glycol méthyléther, le propylène glycol éthyléther, le propylène glycol butyléther, le dipropylène glycol méthyléther, le dipropylène glycol butyléther, le dipropylène glycol éthyléther, le tripropylène glycol butyléther, le tripropylène glycol méthyléther;
- des esters d'acides notamment carboxyliques, tels que des citrates, des phthalates, des adipates, des carbonates, des tartrates, des phosphates, des sébacates,
- des dérivés oxyéthylénés tels que les huiles oxyéthylénées, notamment les huiles végétales telles que l'huile de ricin; les huiles de silicone oxyéthylé-

nées.

La quantité d'agent auxiliaire de filmification peut être choisie par l'homme du métier sur base de ses connaissances générales, de manière à un film ayant les propriétés mécaniques souhaitées, tout en conservant à la composition des propriétés cosmétiquement acceptables.

[0040] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, on choisit un polymère, éventuellement en association avec des agents auxiliaires de filmification, permettant l'obtention d'un film ayant la caractéristique physico-chimique suivante :

- une rétraction du stratum corneum isolé supérieure à environ 1%, de préférence supérieure ou égale à 1,1%, mesurée à l'aide d'un dermomètre, à 30°C, sous une humidité relative de 40%, pour une concentration de 7% de polymère dans un solvant tel que l'isododécane ou l'eau.

[0041] De préférence, le film présente également un module d'élasticité (module de Young) compris entre 10^8 et 9.10^9 Pa (ou N/m²), de préférence compris entre 5.10^8 et $8.5.10^9$ Pa, préférentiellement compris entre 10^9 et 8.10^9 Pa.

Ceci correspond à un module d'élasticité supérieur, de préférence au moins 10 à 100 fois supérieur, à celui du stratum corneum; l'utilisation d'un polymère possédant un tel module de Young permet d'obtenir à la fois une efficacité immédiate et persistante et un bon confort dans l'effet tenseur, c'est-à-dire sans tiraillement excessif.

[0042] Les méthodes de mesure sont décrites avant les exemples.

[0043] Le pH de la composition est généralement voisin du pH de la peau, c'est-à-dire d'environ 5 à environ 8, et de préférence 5,5 à 6,5.

[0044] Les polymères tels que ci-dessus définis peuvent être présents dans le milieu sous forme dissoute ou en dispersion, dans une phase aqueuse, organique ou hydroorganique notamment alcoolique ou hydroalcoolique.

Lesdits polymères peuvent être présents dans les compositions selon l'invention en une quantité aisément déterminable par l'homme du métier selon l'application envisagée, et qui peut être comprise entre 1-95% en poids de matière sèche, par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 1,5-90% en poids et préférentiellement entre 2-50% en poids.

[0045] Les compositions notamment cosmétiques selon l'invention comprennent donc en outre un milieu physiologiquement acceptable, qui peut être choisi par l'homme du métier selon l'application envisagée.

[0046] Ce milieu peut comprendre une phase aqueuse et/ou une phase grasse. Il peut également être anhydre.

La phase aqueuse peut comprendre de l'eau et/ou une

eau thermale et/ou une eau de source et/ou une eau minérale et/ou une eau florale.

Elle peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables ou bien un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables. Parmi ces solvants organiques, on peut citer :

- les alcools en C₁-C₄ tels que l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol ;
- les éthers tels que le diméthoxyéthane ;
- les cétones telles que l'acétone, la méthyléthylcétone ;
- les esters d'acide carboxylique inférieurs en C₁-C₃ tels que l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle.

[0047] La phase grasse peut comprendre des huiles, volatiles ou non, des gommes et/ou des cires usuelles, d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, seules ou en mélanges, et notamment :

- des huiles de silicone, volatiles ou non, linéaires, ramifiées ou cycliques, éventuellement organomodifiées; des silicones phénylées; des résines et des gommes de silicone liquides à température ambiante;
- des huiles minérales telles que l'huile de paraffine et de vaseline,
- des huiles d'origine animale telles que le perhydrosqualène, la lanoline;
- des huiles d'origine végétale telles que les triglycérides liquides, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de jojoba, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'avocat, d'amande douce, de ricin, les triglycérides des acides caprylique/caprique; l'huile d'olive, l'huile d'arachide, l'huile de colza, l'huile de coprah;
- des huiles de synthèse telles que l'huile de purcellin, les isoparaffines; les alcools gras; les esters d'acides gras;
- des huiles fluorées et perfluorées; des huiles de silicones fluorées;
- des cires choisies parmi les cires animales; fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues, telles que les cires de paraffine, les cires de polyéthylène, les cires de Carnauba, de Candellila; les cires d'abeilles; la cire de lanoline, les cires d'insectes de Chine, la cire de riz, la cire d'Ouricurry, la cire d'Alfa, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon, la cire de sumac, la cire de montan, les cires microcristallines, l'ozokérite, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch; les cires de silicone; leurs mélanges.

[0048] La composition peut en outre comprendre au moins un colorant hydrosoluble et/ou au moins un pigment, utilisés de manière usuelle dans le domaine de la

cosmétique et du maquillage. Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu, destinées à colorer et/ou opacifier la composition. Les pigments peuvent être présents dans la composition à raison de 0-20% en poids de la composition finale, et de préférence à raison de 1-5%. Ils peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, de taille usuelle ou nanométrique. On peut citer, parmi les pigments et nanopigments minéraux, les oxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, et les laques de baryum, strontium, calcium, aluminium. Parmi les colorants hydrosolubles, on peut citer les colorants usuels du domaine considéré tels que le sel disodique de ponceau, le sel disodique du vert d'alizarine, le jaune de quinoléine, le sel trisodique d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la xanthophylle.

[0049] Par ailleurs, la composition selon l'invention peut contenir des adjuvants couramment utilisés dans les compositions cosmétiques ou pharmaceutiques, notamment destinées à une application topique. En particulier, ces compositions peuvent comprendre :

- des actifs cosmétiques et/ou pharmaceutiques tels que les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les émoullissants, les hydroxyacides, les agents anti-mousse, les hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les séquestrants, des filtres UV, des céramides; des agents anti-radicaux libres; des agents amincissants; des bactéricides; des antipelluculaires; des complexants; des absorbants d'odeur; des actifs de soin tels que des anti-acnéiques; des agents anti-chute des cheveux; des agents antifongiques ou antiseptiques; des anti-transpirants, des anti-bactériens;
- des charges, des nacres, des laques; des épaississants, des gélifiants; des polymères notamment fixants ou conditionneurs; des agents propulseurs, des agents alcalinisants ou acidifiants; des plastifiants; des tensioactifs;
- des polymères hydrophiles additionnels, tels que les alcools polyvinyliques et leurs copolymères; les polysaccharides ou les polymères celluloses; les protéines naturelles ou les polypeptides synthétiques;
- des polymères hydrosolubles.

[0050] Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels adjuvants, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

[0051] Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous différentes formes et en particulier sous

forme d'émulsions huile-dans-eau, eau-dans-huile ou multiples, de consistance liquide ou semi-liquide du type lait, ou de consistance molle, semi-solide ou solide du type crème ou gel; de dispersions aqueuses, huileuses ou en milieu solvant de type lotion ou sérum; de solutions aqueuses, hydroalcooliques, huileuses ou en milieu solvant; de gels aqueux ou huileux; de microémulsions; de microcapsules; de microparticules ou de dispersions vésiculaires de type ionique ou non ionique; sous forme fluide, épaissie ou gélifiée, semi-solide, pâte souple; sous forme solide telle que de stick ou bâton.

[0052] Ainsi, lorsque la composition de l'invention est une émulsion, la proportion de la phase grasse peut aller de 5 à 80 % en poids, et de préférence de 5 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition. Les matières grasses, les émulsionnants et les coémulsionnants utilisés dans la composition sous forme d'émulsion sont choisis parmi ceux classiquement utilisés dans le domaine considéré. L'émulsionnant et le coémulsionnant peuvent être présents, dans la composition, en une proportion allant de 0,3 à 30 % en poids, et de préférence de 0,5 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition. Comme émulsionnants et coémulsionnants utilisables dans l'invention, on peut citer par exemple les esters d'acide gras et de polyéthylène glycol tels que le stéarate de PEG-50 et le stéarate de PEG-40, et les esters d'acide gras et de polyol tels que le stéarate de glycéryle et le tristéarate de sorbitan.

[0053] Ces compositions peuvent être plus ou moins fluides et avoir l'aspect d'une crème blanche ou colorée, d'une pommade, d'un lait, d'une lotion, d'un sérum, d'une pâte, d'une mousse. Elles peuvent éventuellement être appliquées sur la peau sous forme d'aérosol. Elles peuvent également se présenter sous forme solide.

[0054] Les compositions selon l'invention trouvent une application notamment comme compositions cosmétiques ou pharmaceutiques pour la peau, les muqueuses, les semi-muqueuses et/ou le cuir chevelu.

Elles trouvent une application toute particulière en tant que produit de protection ou de soin de la peau du visage, du cou, des mains ou du corps, notamment en tant que composition anti-rides, anti-fatigue permettant de donner un coup d'éclat à la peau; on peut également envisager une application dans le domaine des compositions de maquillage de la peau du visage ou du corps, telles que les rouges à lèvres, les fonds de teint, les crèmes teintées; ou les compositions anti-solaires ou de bronzage artificiel.

[0055] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

A/ Mesure du module de Young (ou module d'élasticité)

[0056] Le module de Young (module d'élasticité) est mesuré selon la norme ASTM Standards, volume 06.01 D 2370-92 'Standard Test Method for Tensile Properties of Organic Coatings'.

Le film déposé sur le support doit avoir une épaisseur d'environ 300 microns avant séchage. Après séchage pendant 7 jours à 21°C et sous une humidité relative de 50%, on obtient un film ayant une épaisseur d'environ 100 microns.

Les échantillons mesurés ont une largeur de 5 mm et une épaisseur de 100 microns. La distance entre les mors est de 25 mm. La vitesse de traction est de 1000 mm par minute.

B/ Méthode de mesure de rétraction

[0057] Le principe consiste à mesurer avant traitement et après traitement la longueur d'une éprouvette de stratum cornéum isolé et de déterminer le pourcentage de rétraction de l'éprouvette.

On utilise des éprouvettes de 1 cm x 0,4 cm de stratum cornéum, d'épaisseur allant de 10 à 20 µm disposées sur l'extensiomètre MTT 610 commercialisé par la société DIASTRON.

L'éprouvette est placée entre 2 mâchoires puis laissée pendant 12 heures dans une atmosphère à 30°C et 40 % d'humidité relative.

On tracte à la vitesse de 2 mm/minute l'éprouvette d'une longueur comprise entre 5 et 10% de la longueur initiale pour déterminer la longueur L_1 à partir de laquelle l'éprouvette commence à exercer une force sur les mâchoires et détectée par l'appareil. On détend ensuite l'éprouvette puis on applique sur le stratum cornéum 2 mg d'une composition aqueuse à 7 % en poids de polymère. Après évaporation totale de la composition, on tracte l'éprouvette dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment pour déterminer également la longueur L_2 pour l'éprouvette traitée.

[0058] Le pourcentage de rétraction est déterminé par le rapport : $100 \times (L_2 - L_1)/L_1$.

Exemple 1 Préparation de l'initiateur

[0059] L'initiateur préparé est le 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-2-propionylbromide-49,50,51,52,53,54,55,56-octatertiobutyl-calix(8)arène (M = 2378 g).

[0060] Les réactifs utilisés sont les suivants :

- 4-tertiobutyl-calix(8)arène (M = 1298g) 15 g
comportant 8 motifs phénols (Aldrich)
- 2-bromopropionylbromide de formule
 $\text{CH}_3\text{-CHBr-COBr}$ 59,9 g
- triéthylamine 28 g
- tétrahydrofurane (THF) 120 g

[0061] Dans un ballon muni d'agitation et d'un thermomètre, on ajoute le 4-tbutylcalix(8)arène et le solvant THF; on laisse sous agitation pendant 10 minutes à tem-

pérature ambiante.

On ajoute ensuite la triéthylamine, ce qui prend environ 15 minutes.

On ajoute alors le 2-bromopropionylbromide préalablement dissous dans le THF, à une température de 5°C environ, ce qui prend 1h30 environ.

On laisse sous agitation durant 12 heures au moins, à 5°C, puis on laisse progressivement remonter la température jusqu'à température ambiante.

On concentre la solution obtenue par évaporation du THF. On précipite dans un mélange eau/glace, puis on extrait à l'éther éthylique et on sèche sur sulfate de magnésium.

On concentre la solution obtenue et on précipite dans un mélange méthanol/glace (90/10) dans un rapport composé/précipitant de 1/5.

On obtient 23 g de composé, se présentant sous forme de poudre, soit un rendement de 85%.

[0062] La caractérisation est effectuée par RMN/GPC ou HPLC. Le composé obtenu présente des valeurs conformes à celles attendues.

Exemple 2 : Préparation d'un polymère-étoile à 8 branches dont chaque branche est un copolymère bloc

1/Première étape : préparation d'un polymère-étoile à 8 branches de polyméthacrylate d'isobutyle

[0063] Les réactifs employés sont les suivants:

- monomère 1: méthacrylate d'isobutyle ($T_g = 53^\circ\text{C}$) 105 g
- monomère 2: acrylate de butyle ($T_g = -50^\circ\text{C}$) 15 g
- initiateur (préparé selon l'exemple 1) 1,19 g
(correspondant à $4 \cdot 10^{-3}$ mole de RBr)
- CuBr (correspondant à $4 \cdot 10^{-3}$ mol) 0,57 g
- Bipyridine (correspondant à $8 \cdot 10^{-3}$ mol) 1,25 g

[0064] Les monomères sont préalablement distillés. Dans un réacteur hermétique, flambé et comportant une arrivée d'azote, on mélange les réactifs sauf les monomères, puis on ajoute le monomère 1.

On chauffe, sous azote, à 120°C environ puis on laisse réagir à 120°C pendant 4 heures, en coupant l'arrivée d'azote.

2/ Deuxième étape : formation du deuxième bloc à l'extrémité de chaque branche

[0065] On ajoute alors le monomère 2 et on laisse à nouveau réagir à 120°C, pendant 4 heures.

[0066] Après réaction, on laisse refroidir le mélange réactionnel; on obtient une solution visqueuse verte que l'on dissout dans le dichlorométhane. On passe la solution de polymère sur alumine neutre et on précipite la solution limpide obtenue dans un mélange méthanol/

eau (80/20) dans un rapport polymère/précipitant de 1/5.

[0067] On obtient 95 g de polymère se présentant sous forme de produit visqueux, soit un rendement de 95%.

Ce polymère est un polymère-étoiles à 8 branches de polyméthacrylate d'isobutyle, dont chaque branche est un copolymère bloc : le calix(polyméthacrylate d'isobutyle-bloc-polyacrylate de butyle).

[0068] La caractérisation est effectuée par GPC : THF équivalent polystyrène linéaire, détection diffusion de lumière : 304 000 g/mol (masse théorique : 240 000 environ); indice de polydispersité : 1,38.

Le polymère obtenu présente des valeurs conformes à celles attendues.

[0069] Rétraction du stratum corneum: 1,1%.

Exemple 3 : Sérum anti-rides

[0070] On prépare un sérum à appliquer sur le cou et le visage, comprenant :

- polymère de l'exemple 2, en solution à 7% en poids dans l'isododécane 100%

[0071] On obtient un sérum qui s'applique aisément sur la peau.

Revendications

1. Composition cosmétique de protection ou de soin de la peau notamment du visage ou du cou, comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable comprenant au moins un constituant choisi parmi l'eau; un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables tels que les alcools en C₁-C₄, les éthers, les cétones, les esters d'acide carboxylique inférieurs en C₁-C₃; les huiles de silicone, minérales, d'origine animale ou végétale, de synthèse ou fluorées, volatiles ou non; les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse; les colorants hydrosolubles; les antioxydants, les émoullients, les hydroxyacides, les hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les filtres UV, les céramides, les agents anti-radicaux libres; les actifs de soin tels que des antiacnéiques; des épaississants; les gélifiants; les tensioactifs; des polymères hydrophiles ou hydrosolubles; un agent auxiliaire de filmification, tel qu'un agent plastifiant et/ou un agent de coalescence; au moins un polymère de structure en "étoiles" susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire par transfert d'atomes :

- d'un ou plusieurs monomères polymérisables radicalairement, choisis parmi :

(i) les esters acryliques ou méthacryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'alcools aromatiques, en C₁-C₂₀ tel que le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle ;

(ii) les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle en C₁-C₄ tels que le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle ou le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle;

(iii) les (méth)acrylates d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol, de polyéthylèneglycol, à extrémité hydroxyle ou éther;

(iv) les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés en C₁-C₁₀ ou cycliques en C₁-C₆ et/ou d'alcools aromatiques, en C₁-C₆, tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le benzoate de vinyle, le tertio-butyl benzoate de vinyle ;

(v) la N-vinylpyrrolidone; la vinylcaprolactame; les vinyl N-alkylpyrroles ayant 1 à 6 atomes de carbone; les vinyl-oxazoles; les vinyl-thiazoles; les vinylpyrimidines; les vinylimidazoles; les vinyl cétones;

(vi) les amides (méth)acryliques obtenues à partir d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'amines aromatiques, en C₁-C₂₀ telles que le tertiobutylacrylamide; les (méth)acrylamides tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, les dialkyl (C₁-C₄) (méth)acrylamides ;

(vii) les oléfines tels que l'éthylène, le propylène, le styrène ou le styrène substitué;

(viii) les monomères acryliques ou vinyliques fluorés ou perfluorés, notamment les esters (méth)acryliques à motifs perfluoroalkyle;

(ix) les monomères comportant une fonction amine sous forme libre ou bien partiellement ou totalement neutralisée ou bien partiellement ou totalement quaternisée tels que le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, le diméthylaminoéthyl méthacrylamide, la vinylamine, la vinylpyridine, le chlorure de diallyldiméthylammonium;

(x) les carboxybétaïnes ou les sulfobétaïnes obtenues par quaternisation partielle ou totale de monomères à insaturation éthylénique comportant une fonction amine par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogénure mobile (chloroacétate de sodium par exemple) ou par des sulfones cycliques (propane sulfone);

- (xi) les (méth)acrylates ou (méth)acrylamides siliconés, notamment les esters(méth)acryliques à motifs siloxane;
(xii) leurs mélanges;
en présence
- 5
- d'un initiateur ayant au moins deux atomes et/ou groupes radicalairement transférables par polymérisation,
- 10
- d'un composé comprenant un métal de transition, susceptible de participer à une étape de réduction avec l'initiateur et une chaîne polymérique "dormante", choisi parmi ceux de formule $M^{n+}X'_n$, dans laquelle :
- 15
- M est choisi parmi Cu, Au, Ag, Hg, Ni, Pd, Pt, Rh, Co, Ir, Fe, Ru, Os, R_e, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta et Zn, et
 - 20
 - X' représente un halogène (brome ou chlore notamment), OH, (O)_{1/2}, un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone, (SO₄)_{1/2}, (PO₄)_{1/3}, (HPO₄)_{1/2}, (H₂PO₄), un radical triflate, hexafluorophosphate, 25
 - methanesulfonate, arylsulfonate, SeR, CN, NC, SCN, CNS, OCN, CNO, N₃ et R'CO₂, dans lequel R représente un radical aryle ou alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 atomes de carbone, et R' représente H ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-6 atomes de carbone, ou un radical aryle, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes notamment de fluor et/ou de chlore;
 - 30
 - n est la charge du métal;
 - 35
- et
- 40
- d'un ligand choisi parmi :
- (i) les composés comprenant au moins un atome d'azote (N), d'oxygène (O), de phosphore (P) et/ou de soufre (S), susceptibles de se coordonner par une liaison σ audit composé comprenant un métal de transition;
 - 45
 - (ii) les composés comprenant au moins deux atomes de carbone susceptibles de se coordonner par une liaison π audit composé comprenant un métal de transition;
 - 50
 - (iii) les composés comprenant au moins un atome de carbone susceptibles de se coordonner par une liaison σ audit composé comprenant un métal de transition, mais qui ne forment pas de liaison carbone-carbone avec le monomère lors de la polymérisation;
 - (iv) les composés susceptibles de se coordonner par une liaison μ ou η audit composé comprenant un métal de transition;
- ledit polymère comprenant un ou plusieurs monomères Mi dont l'homopolymère correspondant présente une Tg supérieure ou égale à 10°C, de préférence supérieure ou égale à 15°C, et encore mieux supérieure ou égale à 20°C; ce ou ces monomères Mi étant présents, dans le polymère final, en une quantité minimale de 45% en poids, de préférence en une quantité comprise entre 55 et 99% en poids, et encore mieux en une quantité de 75-90% en poids, par rapport au poids total de monomères.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le polymère comprend en outre un ou plusieurs monomères Mj dont l'homopolymère correspondant présente une Tg inférieure ou égale à 10°C, de préférence inférieure ou égale à 5°C, et encore mieux inférieure ou égale à 0°C; ce ou ces monomères Mj étant présents, dans le polymère final, en une quantité maximale d'environ 55% en poids, de préférence en une quantité comprise entre 1 et 45% en poids, et encore mieux en une quantité de 10-25% en poids, par rapport au poids total de monomères.
3. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle les monomères sont choisis parmi :
- les esters (méth)acryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés, de préférence en C₁-C₂₀;
 - les esters (méth)acryliques en C₁-C₂₀ à motifs perfluoroalkyle;
 - les esters(méth)acryliques en C₁-C₂₀ à motifs siloxane;
 - les amides (méth)acryliques obtenues à partir d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiées, cycliques et/ou d'amines aromatiques, de préférence en C₁-C₂₀ telles que le tertibutylacrylamide; les (méth)acrylamides tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, les dialkyl(C₁-C₄) (méth)acrylamides ;
 - les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés en C₁-C₁₀ ou cycliques en C₁-C₆ ;
 - la vinylcaprolactame ;
 - le styrène éventuellement substitué;
 - leurs mélanges.
4. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle l'initiateur est choisi parmi les

composés de formule :

- $R^{11}_x R^{12}_y R^{13}_z C-(RX)_t$ dans laquelle x, y et z représentent un entier allant de 0 à 4, t un entier allant de 1 à 4, et $x+y+z=4-t$; 5
- $R^{13}_x C_6-(RX)_y$ (cycle à 6 carbones, saturé) dans laquelle x représente un entier allant de 7 à 11, y représente un entier allant de 1 à 5, et $x+y=12$;
- $R^{13}_x C_6-(RX)_y$ (cycle à 6 carbones, insaturé) 10 dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 5, y représente un entier allant de 1 à 6, et $x+y=6$;
- $-(R^{11})_x(R^{12})_y(R^{13})_z C-(RX)_n$ dans laquelle n est supérieur ou égal à 1; cyclique ou linéaire; 15
- $-(R^{12})_x C_6(RX)_y-R^{11}_n$ dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 6, y représente un entier allant de 1 à 6, et n est supérieur ou égal à 1, avec $x+y=4$ ou 6; cyclique ou linéaire;
- $-(R^{12})_x C_6(RX)_y-R^{11}_n$ dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 12, y représente un entier allant de 1 à 12, et n est supérieur ou égal à 1, avec $x+y=10$ ou 12; cyclique ou linéaire; 20
- $-(OSi(R^{11})_x(RX)_y)_n$, cyclique ou linéaire, dans laquelle x et y représentent un entier allant de 0 à 2, et n est supérieur ou égal à 1, avec $x+y=2$; 25
- $R^{11}N-X_2$
- $(R^{11})_x P(O)_y X_{3-x}$ dans laquelle x et y représentent des entiers allant de 0 à 2, et $x+y=5$; 30
- $(R^{11})_x P(O)_y X_{3-x}$ dans laquelle x et y représentent des entiers allant de 0 à 2, et $x+y=5$;
- $-(R^{11})_x N_2 P(O)_y (O-RX)_z$, cyclique ou linéaire, dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 4, y représente un entier allant de 1 à 5, z représente un entier allant de 0 à 2 et t représente un entier allant de 0 à 3, et n est supérieur ou égal à 1; 35

dans lesquelles :

- R, R^{11} , R^{12} et R^{13} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou d'halogène; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 et plus préférentiellement 1-6 atomes de carbone; un radical cycloalkyle ayant 3-8 atomes de carbone; un radical $-C(=Y)R^5$, $-C(=Y)NR^6R^7$ ou $-R^8_3Si$; $-COCl$, $-OH$, $-CN$, un radical alkényle ou alkynyle ayant 2-20, de préférence 2-6, atomes de carbone; un radical oxiranyle, glycidyle, alkylène ou alkénylène substitué avec un oxiranyle ou un glycidyle; un radical aryle, heterocyclyle, aralkyle, aralkényle; un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone dans lequel tout ou partie 50 des atomes d'hydrogène sont substitués soit par des atomes d'halogènes tels que fluor, chlore ou brome, soit par un groupe alcoxy 55

ayant 1-4 atomes de carbone ou par un radical aryle, heterocyclyle, $-C(=Y)R^5$, $-C(=Y)NR^6R^7$, oxiranyle, glycidyle;

- X représente un atome d'halogène tel que Cl, Br, I, ou un radical $-OR'$, $-SR$, $-SeR$, $-OC(=O)R'$, $-OP(=O)R'$, $-OP(=O)(OR')_2$, $-OP(=O)OR'$, $-O-NR'_2$, $-S-C(=S)NR'_2$, $-CN$, $-NC$, $-SCN$, $-CNS$, $-OCN$, $-CNO$ et $-N_3$, dans lequel R' représente un radical alkyle ayant 1-20 atomes de carbone éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes notamment de fluor et/ou de chlore; et R représente un radical aryle ou alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10, atomes de carbone; le groupement $-NR'_2$ pouvant en outre représenter un groupement cyclique, les deux groupes R' étant joints de manière à former un hétérocycle à 5, 6 ou 7 membres;
- Y représente O, S ou NR^8 (de préférence O),
- R^5 représente un radical alkyle, alkylthio, alcoxy, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; un radical OH; un radical OM' avec $M' =$ métal alcalin; un radical aryloxy ou un radical heterocyclyloxy;
- R^6 et R^7 représentent, indépendamment l'un de l'autre, H ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; étant donné que R^6 et R^7 peuvent être joints pour former un groupe alkylène ayant 2-7, de préférence 2-5, atomes de carbone;
- R^8 représente H; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone ou un radical aryle.

5. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle l'initiateur est choisi parmi :

- l'octa-2-isobutyrylbromide-octatertiobutyl-calix (8)arène,
- l'octa-2-propionylbromide -octatertiobutyl-calix (8)arène, et
- l'hexakis α -bromométhylbenzène.

6. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le ligand est choisi parmi :

(i) les composés de formule : $R^9-Z-(R^{14}-Z)_m-R^{10}$ ou $R^{20}R^{21}C[C(=Y)R^5]$ dans lesquelles :

- R^9 et R^{10} sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 atomes de carbone; un radical aryle; un radical hétérocyclyle; un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone substitué avec un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone ou un radical dialkyla-

mino ayant 1-4 atomes de carbone ou un radical $-C(=Y)R^5$ ou $-C(=Y)NR^6R^7$ et/ou $YC(=Y)R^8$, R^5 à R^8 et Y ayant les définitions données en revendication 3; étant donné que R^9 et R^{10} peuvent être joints de manière à former un cycle, saturé ou insaturé;

- R^{14} représente, indépendamment les uns des autres, un groupe divalent choisi parmi les alcanediyles ayant 2-4 atomes de carbone; les alkénylènes ayant 2-4 atomes de carbone; les cycloalcanediyles ayant 3-8 atomes de carbone; les cycloalkènediyles ayant 3-8 atomes de carbone; les arènediyles et les hétérocyclylènes;
- Z représente O, S, NR^{15} ou PR^{15} avec R^{15} représentant H; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; un radical aryle; un radical heterocyclyle; un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone substitué avec un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone ou un radical dialkylamino ayant 1-4 atomes de carbone ou un radical $-C(=Y)R^5$ ou $-C(=Y)NR^6R^7$ et/ou $YC(=Y)R^8$, R^5 à R^8 et Y ayant les définitions données dans la revendication 3;
- m est compris entre 0 et 6;
- R^{20} et R^{21} sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène; un atome d'halogène; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 atomes de carbone; un radical aryle; un radical hétérocyclyle; étant donné que R^{20} et R^{21} peuvent être joints de manière à former un cycle, saturé ou insaturé; étant donné que chaque radical peut en outre être substitué avec un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone, un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone ou un radical aryle;

(ii) le monoxyde de carbone; les porphyrines et les porphycènes, éventuellement substitués; l'éthylènediamine et le propylènediamine, éventuellement substitués; les multiamines avec amines tertiaires telles que le pentaméthyl-diéthylènetriamine; les aminoalcools tels que l'aminoéthanol et l'aminopropanol, éventuellement substitués; les glycols tels que l'éthylèneglycol ou le propylèneglycol, éventuellement substitués; les arènes tels que le benzène, éventuellement substitués; le cyclopentadiène, éventuellement substitué; les pyridines et bipyridines, éventuellement substituées; l'acétonitrile; la 1,10-phénanthroline; les cryptands et les éthers-couronnes; la spartéine.

7. Composition selon l'une des revendications précé-

dentes, dans laquelle le polymère de structure "en étoiles" permet l'obtention d'un film :

- ayant une rétraction du stratum corneum isolé supérieure à 1%, de préférence supérieure ou égale à 1,1%, mesurée à l'aide d'un dermomètre, à 30°C, sous une humidité relative de 40%, pour une concentration de 7% de polymère dans un solvant tel que l'isododécane ou l'eau, et/ou
 - ayant un module d'élasticité (module de Young) compris entre 10^8 et 9.10^9 Pa (ou N/m²), de préférence compris entre 5.10^8 et $8,5.10^9$ Pa, préférentiellement compris entre 10^9 et 8.10^9 Pa.
8. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère de structure 'en étoiles' est présent en une quantité comprise entre 1-95% en poids de matière sèche, par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 1,5-90% en poids et préférentiellement entre 2-50% en poids.
 9. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère de structure 'en étoiles' est présent dans le milieu sous forme dissoute ou en dispersion, dans une phase aqueuse, organique ou hydroorganique notamment alcoolique ou hydroalcoolique.
 10. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous forme d'émulsions huile-dans-eau, eau-dans-huile ou multiple; de dispersions aqueuses, huileuses ou en milieu solvant; de solutions aqueuses, hydroalcooliques, huileuses ou en milieu solvant; de gels aqueux ou huileux; de microémulsions; de microcapsules; de microparticules ou de dispersions vésiculaires de type ionique ou non ionique; sous forme fluide, épaissie ou gélifiée, semi-solide, pâte souple; sous forme solide telle que de stick ou bâton.
 11. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'une composition anti-rides, ou anti-fatigue permettant de donner un coup d'éclat à la peau; d'une crème teintée; d'une composition anti-solaire ou de bronzage artificiel.
 12. Procédé de traitement cosmétique d'une peau ridée consistant à appliquer sur celle-ci une composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes en une quantité efficace pour estomper la ride ou la ridule par effet tenseur.
 13. Utilisation d'au moins un polymère tel que défini dans la revendication 1, dans une composition cos-

métique ou pour la préparation d'une composition pharmaceutique pour diminuer, effacer, camoufler et/ou estomper les rides et/ou les ridules de la peau.

Claims

1. Cosmetic composition for protecting or caring for the skin, in particular of the face or of the neck, comprising, in a cosmetically acceptable medium comprising at least one constituent chosen from water; one or more cosmetically acceptable organic solvents, such as alcohols comprising 1 to 4 carbon atoms, ethers, ketones or C₁-C₃ lower carboxylic acid esters; silicone oils, mineral oils, oils of animal or vegetable origin, synthetic oils or fluorinated oils; which may or may not be volatile; animal, fossil, vegetable, mineral or synthetic waxes; water-soluble dyes; antioxidants, emollients, hydroxy acids, moisturizers, vitamins, fragrances, preservatives, UV screening agents, ceramides or agents for combating free radicals; care active principles, such as antiacne active principles; thickeners; gelling agents; surfactants; hydrophilic or water-soluble polymers; or an additional agent which is able to form a film, such as a plasticizing agent and/or a coalescence agent; at least one polymer with a "star" structure capable of being obtained by atom transfer radical polymerization:

- of one or more radically polymerizable monomers, chosen from:

- (i) acrylic or methacrylic esters obtained from linear, branched or cyclic aliphatic alcohols and/or from aromatic alcohols comprising 1 to 20 carbon atoms, such as methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, propyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, isobutyl (meth)acrylate or tert-butyl (meth)acrylate;
- (ii) C₁-C₄ hydroxyalkyl (meth)acrylates, such as 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, or 2-hydroxypropyl (meth)acrylate;
- (iii) ethylene glycol, diethylene glycol or polyethylene glycol (meth)acrylates with a hydroxyl or ether end;
- (iv) vinyl, allyl or methallyl esters obtained from linear or branched C₁-C₁₀ or cyclic C₁-C₆ aliphatic alcohols and/or from C₁-C₆ aromatic alcohols, such as vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl benzoate or vinyl tert-butylbenzoate;
- (v) N-vinylpyrrolidone; vinylcaprolactam; vinyl-N-alkylpyrroles having 1 to 6 carbon atoms; vinyl-oxazoles; vinylthiazoles; vinylpyrimidines; vinylimidazoles; or vinyl

ketones;

(vi) (meth)acrylamides obtained from linear, branched or cyclic aliphatic amines and/or from aromatic amines comprising 1 to 20 carbon atoms, such as tert-butylacrylamide; or (meth)acrylamides, such as acrylamide, methacrylamide or di(C₁-C₄)alkyl (meth)acrylamides;

(vii) olefins, such as ethylene, propylene, styrene or substituted styrene;

(viii) fluorinated or perfluorinated acrylic or vinyl monomers; in particular (meth)acrylic esters with perfluoroalkyl units;

(ix) monomers comprising an amine functional group in the free or else partially or completely neutralized or else partially or completely quaternized form, such as dimethylaminoethyl (meth)acrylate, dimethylaminoethylmethacrylamide, vinyl amine, vinylpyridine or diallyldimethylammonium chloride;

(x) carboxybetaines or sulphobetaines obtained by partial or complete quaternization of monomers comprising ethylenic unsaturation comprising an amine functional group by sodium salts of carboxylic acid comprising a mobile halide (sodium chloroacetate, for example) or by cyclic sulphones (propane sulphone);

(xi) silicons-comprising (meth)acrylates or (meth)acrylamides, in particular (meth)acrylic esters comprising siloxane units;

(xii) their mixtures;

in the presence

- of an initiator having at least two atoms and/or groups radically transferable by polymerization,
- of a compound comprising a transition metal, capable of participating in a reduction stage with the initiator and a "dormant" polymer chain, chosen from those of formula Mⁿ⁺X'_n, in which:
- M is chosen from Cu, Au, Ag, Hg, Ni, Pd, Pt, Rh, Co, Ir, Fe, Ru, Os, Re, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta and Zn, and
- X' represents a halogen (in particular bromine or chlorine), OH, (O)_{1/2}, an alkoxy radical having 1-6 carbon atoms, (SO₄)_{1/2}, (PO₄)_{1/3}, (HPO₄)_{1/2}, (H₂PO₄) and a triflate, hexafluorophosphate, methanesulphonate, arylsulphonate, SeR, CN, NC, SCN, CNS, OCN, CNO, N₃ and R'CO₂ radical, in which R represents an aryl or linear or branched alkyl radical having 1-20, preferably 1-10, carbon atoms and R' represents H or a linear or branched alkyl radical

having 1-6 carbon atoms or an aryl radical which is optionally substituted by one or more halogen atoms, in particular fluorine and/or chlorine atoms;

- n is the charge of the metal;

and

- of a ligand chosen from;

(i) compounds comprising at least one nitrogen (N), oxygen (O), phosphorus (P) and/or sulphur (S) atom which are capable of coordinating via a σ bond to the said compound comprising a transition metal;

(ii) compounds comprising at least two carbon atoms capable of coordinating via a π bond to the said compound comprising a transition metal;

(iii) compounds comprising at least one carbon atom capable of coordinating via a σ bond to the said compound comprising a transition metal but which do not form a carbon-carbon bond with the monomer during the polymerization;

(iv) compounds capable of coordinating via a μ or η bond to the said compound comprising a transition metal;

the said polymer comprising one or more monomers M_i , the corresponding homopolymer of which exhibits a T_g of greater than or equal to 10°C, preferably of greater than or equal to 15°C and even better still of greater than or equal to 20°C; this or these monomers M_i being present, in the final polymer, in a minimum amount of 45% by weight, preferably in an amount of between 55 and 99% by weight and even better still in an amount of 75-90% by weight, with respect to the total weight of monomers.

2. Composition according to Claim 1, in which the polymer furthermore comprises one or more monomers M_j , the corresponding homopolymer of which exhibits a T_g of less than or equal to 10°C, preferably of less than or equal to 5°C and even better still of less than or equal to 0°C; this or these monomers M_j being present, in the final polymer, in a maximum amount of approximately 55% by weight, preferably in an amount of between 1 and 45% by weight and even better still in an amount of 10-25% by weight, with respect to the total weight of monomers.
3. Composition according to either of the preceding claims, in which the monomers are chosen from:

- (meth)acrylic esters obtained from linear or branched aliphatic alcohols, preferably C_1 - C_{20} alcohols;

- C_1 - C_{20} (meth)acrylic esters comprising perfluoroalkyl units;
- C_1 - C_{20} (meth)acrylic esters comprising siloxane units;
- (meth)acrylamides obtained from linear, branched or cyclic aliphatic amines and/or from aromatic amines preferably comprising 1 to 20 carbon atoms, such as tert-butylacrylamide; or (meth)acrylamides, such as acrylamide, methacrylamide or di- $(C_1$ - $C_4)$ alkyl(meth)acrylamides;
- vinyl, allyl or methallyl esters obtained from linear or branched C_1 - C_{10} or cyclic C_1 - C_6 aliphatic alcohols;
- vinylcaprolactam;
- optionally substituted styrene;
- their mixtures.

4. Composition according to one of the preceding claims, in which the initiator is chosen from the compounds of formula:

- $R^{11}_x R^{12}_y R^{13}_z C-(RX)_t$, in which x, y and z represent an integer ranging from 0 to 4, t an integer ranging from 1 to 4, and $x+y+z = 4-t$;
- $R^{13}_x C_6-(RX)_y$ (saturated ring with 6 carbons), in which x represents an integer ranging from 7 to 11, y represents an integer ranging from 1 to 5, and $x+y = 12$;
- $R^{13}_x C_6-(RX)_y$ (unsaturated ring with 6 carbons), in which x represents an integer ranging from 0 to 5, y represents an integer ranging from 1 to 6, and $x+y = 6$;
- $-(R^{11})(R^{12})(R^{13})C-(RX)_n$, in which n is greater than or equal to 1; cyclic or linear;
- $-(R^{12})_x C_6(RX)_y-R^{11}_n$, in which x represents an integer ranging from 0 to 6, y represents an integer ranging from 1 to 6 and n is greater than or equal to 1, with $x+y = 4$ or 6; cyclic or linear;
- $-(R^{12})_x C_6(RX)_y-R^{11}_n$, in which x represents an integer ranging from 0 to 12, y represents an integer ranging from 1 to 12 and n is greater than or equal to 1, with $x+y = 10$ or 12; cyclic or linear;
- $-[OSi(R^{11})_x(RX)_y]_n$, cyclic or linear, in which x and y represent an integer ranging from 0 to 2 and n is greater than or equal to 1, with $x+y = 2$;
- $R^{11}N-X_2$
- $(R^{11})_x P(O)_y-X_{3-x}$, in which x and y represent integers ranging from 0 to 2 and $x+y = 5$;
- $(R^{11}O)_x P(O)_y-X_{3-x}$, in which x and y represent integers ranging from 0 to 2 and $x+y = 5$;
- $-(R^{11})_t N_z P(O)_x (O-RX)_y$, cyclic or linear, in which x represents an integer ranging from 0 to 4, y represents an integer ranging from 1 to 5, z represents an integer ranging from 0 to 2, t represents an integer ranging from 0 to 3 and n is greater than or equal to 1;

in which:

- R, R¹¹, R¹² and R¹³ represent, independently of one another, a hydrogen or halogen atom; a linear or branched alkyl radical having 1-20, preferably 1-10 and more preferably 1-6 carbon atoms; a cycloalkyl radical having 3-8 carbon atoms; a -C(=Y)R⁵, -C(=Y)NR⁶R⁷ or 5
 - R⁸₃Si radical; -COCl; -OH; -CN; an alkenyl or alkynyl radical having 2-20, preferably 2-6, carbon atoms; an oxiranyl or glycidyl radical or an 10 alkylene or alkenylene radical substituted with an oxiranyl or a glycidyl; an aryl, heterocyclyl, aralkyl or aralkenyl radical; or an alkyl radical having 1-6 carbon atoms in which all or part of the hydrogen atoms are substituted either by 15 halogen atoms, such as fluorine, chlorine or bromine, or by an alkoxy group having 1-4 carbon atoms or by an aryl, heterocyclyl, -C(=Y)R⁵, -C(=Y)NR⁶R⁷, oxiranyl or glycidyl radical;
 - X represents a halogen atom, such as Cl, Br or I, or an -OR', -SR, -SeR, -OC(=O)R', -OP(=O)R', -OP(=O)(OR')₂, -OP(=O)OR', -O-NR'₂, -S-C(=S)NR'₂, -CN, -NC, -SCN, -CNS, -OCN, -CNO or -N₃ radical, in which R' represents an alkyl 25 radical having 1-20 carbon atoms which is optionally substituted by one or more halogen atoms, in particular fluorine and/or chlorine atoms, and R represents a linear or branched alkyl or aryl radical having 1-20, preferably 1-10, carbon atoms, it additionally being possible for the -NR'₂ group to represent a cyclic 30 group, the two R' groups being joined so as to form a 5-, 6- or 7-membered heterocycle;
 - Y represents O, S or NR⁸ (preferably O);
 - R⁵ represents a linear or branched alkyl, 35 alkylthio or alkoxy radical having 1-20 carbon atoms; an OH radical; an OM' radical with M' = alkali metal; an aryloxy radical or a heterocyclloxy radical;
 - R⁶ and R⁷ represent, independently of one another, H or a linear or branched alkyl radical 40 having 1-20 carbon atoms; it being given that R⁶ and R⁷ can be joined to form an alkylene group having 2-7, preferably 2-5, carbon atoms;
 - R⁸ represents H; a linear or branched alkyl radical having 1-20 carbon atoms or an aryl radical. 45
5. Composition according to one of the preceding claims, in which the initiator is chosen from: 50
- octa(2-isobutryl/bromide)-octa(tertbutyl)calix(8)arene,
 - octa (2-propionyl/bromide)-octa(tertbutyl)calix(8)arene, and 55
 - hexakis(α-bromomethyl)benzene.
6. Composition according to one of the preceding

claims, in which the ligand is chosen from:

(i) the compounds of formula: R⁹-Z-(R¹⁴-Z)_m-R¹⁰ or R²⁰R²¹C[C(=Y)R⁵]

in which:

- R⁹ and R¹⁰ are, independently of one another, a hydrogen atom; a linear or branched alkyl radical having 1-20, preferably 1-10, carbon atoms; an aryl radical; a heterocyclyl radical; or an alkyl radical having 1-6 carbon atoms which is substituted with an alkoxy radical having 1-6 carbon atoms or a dialkylamino radical, having 1-4 carbon atoms or a -C(=Y)R⁵ or -C(=Y)NR⁶R⁷ and/or YC(=Y)R⁸ radical, R⁵ to R⁸ and Y having the definitions given in Claim 4; it being given that R⁹ and R¹⁰ can be joined so as to form a saturated or unsaturated ring;
- R¹⁴ represents, independently of one another, a divalent group chosen from alkanediyls having 2-4 carbon atoms; alkenylenes having 2-4 carbon atoms; cycloalkanediyls having 3-8 carbon atoms; cycloalkenediyls having 3-8 carbon atoms; arenediyls and heterocyclenylenes;
- Z represents O, S, NR¹⁵ or PR¹⁵, with R¹⁵ representing H; a linear or branched alkyl radical having 1-20 carbon atoms; an aryl radical; a heterocyclyl radical; or an alkyl radical having 1-6 carbon atoms which is substituted with an alkoxy radical having 1-6 carbon atoms or a dialkylamino radical having 1-4 carbon atoms or a -C(=Y)R⁵ or -C(=Y)NR⁶R⁷ and/or YC(=Y)R⁸ radical (R⁵ to R⁸ and Y having the definitions given in Claim 4);
- m is between 0 and 6;
- R²⁰ and R²¹ are, independently of one another, a hydrogen atom; a halogen atom; a linear or branched alkyl radical having 1-20, preferably 1-10, carbon atoms; an aryl radical; or a heterocyclyl radical; it being given that R²⁰ and R²¹ can be joined so as to form a saturated or unsaturated ring; it being given that, in addition, each radical can be substituted with an alkyl radical having 1-6 carbon atoms, an alkoxy radical having 1-6 carbon atoms or an aryl radical;

(ii) carbon monoxide; optionally substituted porphyrins and porphycenes; optionally substituted ethylenediamine and propylenediamine; polyamines with tertiary amines, such as pentamethyldiethylenetriamine; aminoalcohols, such as aminoethanol and aminopropanol, which are optionally substituted; glycols, such

as ethylene glycol or propylene glycol, which are optionally substituted; arenes, such as benzene, which are optionally substituted; optionally substituted cyclopentadiene; optionally substituted pyridines and bipyridines; acetonitrile; 1,10-phenanthroline; cryptands and crown ethers; or sparteine.

7. Composition according to one of the preceding claims, in which the polymer with a "star" structure makes it possible to obtain a film:

- having a retraction of the isolated stratum corneum of greater than 1%, preferably of greater than or equal to 1.1%, measured using a dermometer, at 30°C and at a relative humidity of 40%, for a concentration of 7% of polymer in a solvent such as isododecane or water, and/or
- having a modulus of elasticity (Young's modulus) of between 10^8 and 9×10^9 Pa (or N/m²), preferably of between 5×10^8 and 8.5×10^9 Pa, preferentially of between 10^9 and 8×10^9 Pa.

8. Composition according to one of the preceding claims, in which the polymer with the "star" structure is present in an amount of between 1-95% by weight on a dry basis, with respect to the total weight of the composition, preferably between 1.5-90% by weight and preferentially between 2-50% by weight.

9. Composition according to one of the preceding claims, in which the polymer with a "star" structure is present in the medium in the dissolved form or in dispersion in an aqueous, organic or aqueous/organic phase, in particular an alcoholic or aqueous/alcoholic phase.

10. Composition according to one of the preceding claims, which is provided in the form of oil-in-water, water-in-oil or multiple emulsions; of aqueous or oily dispersions or dispersions in a solvent medium; of aqueous, aqueous/alcoholic or oily solutions or solutions in a solvent medium; of aqueous or oily gels; of microemulsions; of microcapsules; of microparticles or of vesicular dispersions of ionic or nonionic type; in the thickened or gelled fluid form, semisolid form or soft paste form; or in the solid form, such as the stick form.

11. Composition according to one of the preceding claims, which is provided in the form of a composition for combating wrinkles or tiredness which makes it possible to give a burst of radiance to the skin; of a tinted cream; or of an antison or artificial tanning composition.

12. Process for the cosmetic treatment of wrinkled skin

which consists in applying, to the latter, a cosmetic composition according to one of the preceding claims in an amount which is effective in softening the wrinkle or the fine line by a tightening effect.

13. Use of at least one polymer as defined in Claim 1, in a cosmetic composition or for the preparation of a pharmaceutical composition, for decreasing, erasing, concealing and/or softening wrinkles and/or fine lines of the skin.

Patentansprüche

1. Kosmetische Zusammensetzung zum Schutz oder zur Pflege der Haut insbesondere des Gesichts oder des Halses, die in einem kosmetisch akzeptablen Medium mindestens einen Bestandteil, der unter den folgenden Verbindungen ausgewählt ist; Wasser; einem oder mehreren kosmetisch akzeptablen, organischen Lösungsmitteln, wie C₁₋₄-Alkoholen, Ethern, Ketonen, Estern von niederen Carbonsäuren mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen; Siliconölen, Mineralölen, Ölen tierischer Herkunft, Ölen pflanzlicher Herkunft, synthetischen Ölen oder fluorierten Ölen, die flüchtig oder nicht flüchtig sind; tierischen, fossilen, pflanzlichen, mineralischen oder synthetischen Wachsen; wasserlöslichen Farbstoffen; Antioxidantien, Emollientien, Hydroxysäuren, Hydratisierungsmitteln, Vitaminen, Parfums, Konservierungsmitteln, UV-Filtern, Ceramiden, Radikalfängern für freie Radikale; Wirkstoffen zur Pflege, wie Wirkstoffen gegen Akne; Verdickungsmitteln; Gelbildnern; grenzflächenaktiven Stoffen; hydrophilen oder wasserlöslichen Polymeren; Hilfsmitteln für die Filmbildung, wie Weichmachern und/oder Koaleszenzmitteln; und mindestens ein Polymer mit "sternförmiger" Struktur enthält, das erhältlich ist durch radikalische Atomtransferpolymerisation:

- eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbarer Monomere, die ausgewählt sind unter:

(i) den Acrylestern oder Methacrylestern, die ausgehend von aliphatischen, geradkettigen, verzweigten, cyclischen und/oder aromatischen Alkoholen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen hergestellt werden, wie beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat und t-Butyl(meth)acrylat;

(ii) C₁₋₄-Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat oder 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat;

(iii) Ethylenglykol(meth)acrylaten, Diethylenglykol(meth)acrylaten und Polyethylenglykol(meth)acrylaten mit endständigen Hydroxy- oder Ethergruppen;

(iv) Vinylestern, Allylestern oder Methallylestern, die ausgehend von aliphatischen, geradkettigen oder verzweigten C₁₋₁₀-Alkoholen oder cyclischen C₁₋₆-Alkoholen und/oder aromatischen Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt werden, beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbenzoat und Vinyl-*t*-butylbenzoat;

(v) N-Vinylpyrrolidon; Vinylcaprolactam; Vinyl-N-alkylpyrrolen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen; Vinyloxazolen, Vinylthiazolen; Vinylpyrimidinen; Vinylimidazolen; und Vinylketonen;

(vi) (Meth)acrylamiden, die ausgehend von aliphatischen, geradkettigen, verzweigten, cyclischen und/oder aromatischen Aminen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen hergestellt werden, wie *t*-Butylacrylamid; (Meth)acrylamiden, wie Acrylamid, Methacrylamid und Di-C₁₋₄alkyl(meth)acrylamiden;

(vii) Olefinen, wie Ethylen, Propylen, Styrol oder substituiertem Styrol;

(viii) fluorierten oder perfluorierten Acrylmonomeren oder Vinylmonomeren, insbesondere (Meth)acrylestern mit Perfluoralkylgruppen;

(ix) Monomeren, die eine Aminogruppe in freier Form oder ganz oder teilweise neutralisiert oder ganz oder teilweise quaternisiert enthalten, wie Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Vinylamin, Vinylpyridin und Diallyldimethylammoniumchlorid;

(x) Carboxybetainen oder Sulfobetainen, die durch partielle oder vollständige Quaternisierung von Monomeren mit ethylenischer Doppelbindung, die eine Aminogruppe enthalten, durch Natriumsalze von Carbonsäuren mit mobilem Halogenid (beispielsweise Natriumchloracetat) oder durch cyclische Sulfone (Propansulfon) hergestellt werden;

(xi) siliconhaltigen (Meth)acrylaten oder (Meth)acrylamiden, insbesondere den (Meth)acrylestern mit Siloxangruppen; und

(xii) deren Gemischen.

in Gegenwart

- eines Initiators, der mindestens zwei durch Polymerisation radikalisch transferierbare Atome und/oder Gruppen aufweist,
- einer Verbindung, die ein Übergangsmetall enthält, das an einem Reduktionsschritt mit dem Initiator und einer "schlafenden" Polymerkette teilnehmen kann, und die unter den Verbindungen der Formel $M^{n+}X'_n$ ausgewählt ist, worin:
 - M unter Cu, Au, Ag, Hg, Ni, Pd, Pt, Rh, Co, Ir, Fe, Ru, Os, Re, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta und Zn ausgewählt ist,
 - X' ein Halogen (insbesondere Brom oder Chlor), OH, (O)_{1/2}, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, (SO₄)_{1/2}, (PO₄)_{1/3}, (HPO₄)_{1/2}, (H₂PO₄), eine Triflatgruppe, Hexafluorophosphat, Methansulfonat, Arylsulfonat, SeR, CN, NC, SCN, CNS, OCN, CNO, N₃ et R'CO₂ bedeuten kann, wobei R eine geradkettige oder verzweigte Aryl- oder Alkylgruppe mit 1 bis 20 und vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und R' H oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe bedeutet, die ggf. mit einem oder mehreren Halogenatomen und insbesondere Fluor und/oder Chlor substituiert ist; und
 - n die Ladung des Metalls bedeutet; und
- eines Liganden, der ausgewählt ist unter:
 - (i) den Verbindungen, die mindestens ein Stickstoffatom (N), Sauerstoffatom (O), Phosphoratom (P) und/oder Schwefelatom (S) enthalten und die über eine σ -Bindung mit der Verbindung, die ein Übergangsmetall enthält, eine Koordinationsverbindung bilden können;
 - (ii) Verbindungen, die mindestens zwei Kohlenstoffatome aufweisen und die über eine π -Bindung mit der Verbindung, die ein Übergangsmetall enthält, eine Koordinationsverbindung bilden können;
 - (iii) Verbindungen, die mindestens ein Kohlenstoffatom enthalten und die über eine σ -Bindung mit der Verbindung, die ein Übergangsmetall enthält, eine Koordinationsverbindung bilden können, die jedoch

mit dem Monomer bei der Polymerisation keine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ausbilden; und

(iv) Verbindungen, die über eine μ - oder η -Bindung mit der Verbindung, die ein Übergangsmetall enthält, eine Koordinationsverbindung bilden können;

wobei das Polymer ein oder mehrere Monomere M_i enthält, deren korrespondierendes Homopolymer eine T_g von 10°C oder darüber, vorzugsweise mindestens 15°C und noch besser mindestens 20°C aufweist; wobei das Monomer M_i oder die Monomere M_i in dem fertigen Polymer in einer Menge von mindestens 45 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 99 Gew.-% und noch besser 75 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, vorliegen.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Polymer ferner ein oder mehrere Monomere M_j enthält, deren korrespondierendes Homopolymer eine T_g von 10°C oder darunter, vorzugsweise höchstens 5°C und noch besser höchstens 0°C aufweist; wobei das Monomer M_j oder die Monomere M_j in dem fertigen Polymer in einer Menge von höchstens 55 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 45 Gew.-% und noch besser in einer Menge von 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, vorliegen.

3. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Monomere ausgewählt sind unter:

- (Meth)acrylestern, die ausgehend von aliphatischen, geradkettigen oder verzweigten Alkoholen mit vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen hergestellt werden;
- (Meth)acrylestern mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die Perfluoralkylgruppen enthalten;
- (Meth)acrylestern mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die Siloxaneinheiten enthalten;
- (Meth)acrylamiden, die ausgehend von aliphatischen, geradkettigen, verzweigten, cyclischen und/oder aromatischen Aminen, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, hergestellt werden, wie *t*-Butylacrylamid; (Meth)acrylamiden, wie Acrylamid, Methacrylamid, Di- C_{1-4} -alkyl(meth)acrylamiden;
- Vinylestern, Allylestern oder Methallylestern, die ausgehend von aliphatischen, geradkettigen oder verzweigten C_{1-10} -Alkoholen oder cyc-

clischen C_{1-6} -Alkoholen hergestellt werden;

- Vinylcaprolactam;
- ggf. substituiertem Styrol; und
- deren Gemischen.

4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Initiator unter den Verbindungen der folgenden Formeln ausgewählt ist:

- $R^{11}_x R^{12}_y R^{13}_z C-(RX)_t$, in der x, y und z 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, t eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist und $x+y+z=4-t$;
- $R^{13}_x C_6-(RX)_y$ (gesättigter Ring mit 6 Kohlenstoffatomen), wobei x eine ganze Zahl von 7 bis 11 bedeutet, y eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist und $x+y=12$;
- $R^{13}_x C_6-(RX)_y$ (ungesättigter Ring mit 6 Kohlenstoffatomen), wobei x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, y eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist und $x+y=6$;
- $[-R^{11}](R^{12})(R^{13})C-(RX)-]_n$, wobei n 1 bedeutet oder darüber liegt und die Verbindung cyclisch oder geradkettig vorliegt;
- $[-(R^{12})_x C_6(RX)_y - R^{11}-]_n$, wobei x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet, y eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, und n 1 bedeutet oder darüber liegt, mit $x+y=4$ oder 6; wobei die Verbindung cyclisch oder geradkettig ist;
- $[-(R^{12})_x C_6(RX)_y R^{11}-]_n$, wobei x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeutet, y eine ganze Zahl von 1 bis 12 ist, und n 1 bedeutet oder darüber liegt, mit $x+y=10$ oder 12; wobei die Verbindung cyclisch oder geradkettig ist;
- $[-OSi(R^{11})_x (RX)_y]_n$, wobei die Verbindung cyclisch oder geradkettig vorliegt und wobei x und y 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2 bedeuten und n 1 ist oder darüber liegt, mit $x+y=2$;
- $R^{11}N-X_2$
- $(R^{11})_x P(O)_y - X_{3-x}$, wobei x und y 0 oder ganze Zahlen von 1 bis 2 bedeuten und $x+y=5$;
- $(R^{11}O)_x P(O)_y - X_{3-x}$, wobei x und y 0 oder ganze Zahlen von 1 bis 2 bedeuten, und $x+y=5$;
- $-[(R^{11})_x N_2 P(O)_x (O-RX)_y]_n$, wobei die Verbin-

5
 dung cyclisch oder geradkettig vorliegt und wobei x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet, y eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, z 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 2 bedeutet, t 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und n 1 bedeutet oder darüber liegt;

worin bedeuten:

- die Gruppen R, R¹¹, R¹² und R¹³ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom; ein Halogenatom; eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen; eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen; eine Gruppe -C(=Y)R⁵, -C(=Y)NR⁶R⁷ oder -R⁸₃Si; -COCl, -OH, -CN, eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen; eine Oxiranylgruppe, eine Glycidylgruppe, eine Alkyl- oder Alkenylengruppe, die mit einer Oxiranylgruppe oder einer Glycidylgruppe substituiert ist; Aryl, Heterocyclyl, Alkyl, Alkenyl; eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, in der die Wasserstoffatome ganz oder teilweise entweder durch Halogenatome, wie Fluor, Chlor oder Brom, oder durch eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder durch eine Arylgruppe, eine Heterocyclylgruppe, -C(=Y)R⁵, -C(=Y)NR⁶R⁷, Oxiranyl oder Glycidyl ersetzt sind.
- X ein Halogenatom, wie Cl, Br oder I, oder eine Gruppe -OR', -SR, -SeR, -OC(=O)R', OP(=O)R', -OP(=O)(OR')₂, -OP(=O)OR', -O-NR'₂, -S-C(=S)NR'₂, -CN, -NC, -SCN, -CNS, -OCN, -CNO und -N₃, wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, die ggf. mit einem oder mehreren Halogenen, insbesondere Fluor und/oder Chlor substituiert ist; und R eine geradkettige oder verzweigte Aryl- oder Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet; wobei die Gruppe -NR'₂ ferner eine cyclische Gruppe bedeuten kann, in der die beiden Gruppen R' so verbunden sind, dass sie einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Heterocyclus bilden können;
- Y O, S oder NR⁸ (vorzugsweise O),
- R⁵ eine geradkettige oder verzweigte Alkyl-, Alkylthio- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; OH; OM' mit M' = Alkalimetall; eine Aryloxy- oder eine Heterocycloxygruppe;
- R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander H oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei R⁶ und R⁷ gemeinsam eine Alkylengruppe mit 2 bis 7 und vorzugsweise 2 bis 5 Kohlenstoffatomen

bilden können;

- R⁸ H; eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe.
5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Initiator ausgewählt ist unter:
- Octa-2-isobutyrylbromid-octa-*t*-butyl-calix(8)aren,
 - Octa-2-propionylbromid-octa-*t*-butyl-calix(8)aren, und
 - Hexakis- α -bromomethylbenzol.
6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Ligand ausgewählt ist unter:

(i) Verbindungen der Formel: R⁹-Z-(R¹⁴-Z)_m-R¹⁰ oder R²⁰R²¹C[C(=Y)R⁵], worin bedeuten:

- R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff; eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 und vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen; eine Arylgruppe; eine Heterocyclylgruppe; eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, die mit einer Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einer Dialkylamino- oder einer Gruppe -C(=Y)R⁵ oder -C(=Y)NR⁶R⁷ und/oder YC(=Y)R⁸ substituiert ist, wobei die Definitionen für R⁵ bis R⁸ und Y in Anspruch 3 angegeben sind; mit der Maßgabe, dass R⁹ und R¹⁰ gemeinsam einen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können;
- die Gruppen R¹⁴ unabhängig voneinander eine zweiwertige Gruppe, die unter den Alkandiylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen; den Alkenylengruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Cycloalkandiylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen; den Cycloalkendiylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, den Arendiylgruppen und den Heterocyclylgruppen ausgewählt sind;
- Z O, S, NR¹⁵ oder PR¹⁵ mit R¹⁵=H, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe, eine Heterocyclylgruppe; eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, die mit einer Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einer Dialkylamino- oder einer Gruppe -C(=Y)R⁵ oder -C(=Y)NR⁶R⁷ und/oder YC(=Y)R⁸, wobei die Definitio-

- nen für die Gruppen R⁵ bis R⁸ und Y in Anspruch 3 angegeben sind, substituiert ist; und
- m im Bereich von 0 bis 6 liegt;
 - R²⁰ und R²¹ unabhängig voneinander Wasserstoff; ein Halogenatom; eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 und vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen; eine Arylgruppe; eine Heterocyclgruppe; mit der Maßnahme, dass R²⁰ und R²¹ auch gemeinsam einen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können und mit der Maßgabe, dass jede Gruppe ferner mit einer C₁₋₆-Alkylgruppe, einer C₁₋₆-Alkoxygruppe oder einer Arylgruppe substituiert sein kann;
- (ii) Kohlenmonoxid; Porphyrinen und Porphycenen, die ggf. substituiert sind; Ethylendiamin und Propylendiamin, die ggf. substituiert sind; Multiaminen mit tertiären Aminen, wie Pentamethyldiethylentriamin; Aminoalkoholen wie Aminoethanol und Aminopropanol, die ggf. substituiert sind; Glykolen, wie Ethylenglykol oder Propylenglykol, die ggf. substituiert sind; Arenen wie Benzol, die ggf. substituiert sind; Cyclopentadien, das ggf. substituiert ist; Pyridinen und Bipyridinen, die ggf. substituiert sind; Acetonitril; 1,10-Phenanthrolin; Kryptanden und Kronenethern; und Spartein.
7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mit dem Polymer mit "sternförmiger" Struktur ein Film mit den folgenden Eigenschaften erzeugt werden kann:
- eine Retraktion von isoliertem Stratum corneum von mehr als 1 %, vorzugsweise mindestens 1,1 %, die bei 30 °C und einer relativen Luftfeuchte von 40 % mit dem Dermometer in einer Konzentration von 7 % Polymer in einem Lösungsmittel wie Isododecan oder Wasser bestimmt wird; und/oder
 - ein Elastizitätsmodul (Young-Modul) im Bereich von 10⁸ bis 9·10⁹ Pa (oder N/m²), vorzugsweise 5·10⁸ bis 8,5·10⁹ Pa und noch bevorzugter 10⁹ bis 8·10⁹ Pa.
8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer mit "sternförmiger" Struktur in einer Menge von 1 bis 95 Gew.-% Trockensubstanz, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorzugsweise 1,5 bis 90 Gew.-% und noch bevorzugter 2 bis 50 Gew.-% vorliegt.
9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer mit "sternförmiger" Struktur in dem Medium in gelöster Form oder in Form einer Dispersion in einer wässrigen Phase, organischen Phase oder wässrig-organischen Phase und insbesondere einer alkoholischen oder wässrig-alkoholischen Phase vorliegt.
10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die in Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen, Wasser-in-Öl-Emulsionen oder multiplen Emulsionen; wässrigen Dispersionen, öligen Dispersionen oder Dispersionen in einem Lösungsmittelmedium; wässrigen Lösungen, wässrig-alkoholischen Lösungen, öligen Lösungen oder Lösungen in einem Lösungsmittelmedium; wässrigen oder öligen Gelen; Mikroemulsionen; Mikrokapselfen; Mikropartikeln oder Vesikeldispersionen vom ionischen oder nichtionischen Typ; in flüid, verdickter oder geliert, halbfester Form, als weiche Paste; oder in fester Form als Stift oder Stick vorliegt.
11. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die in Form von Zusammensetzungen gegen Falten oder gegen Ermüdungserscheinungen, die der Haut ein strahlenderes Aussehen geben können; getönten Cremes; oder Zusammensetzungen zum Sonnenschutz oder zur künstlichen Bräunung vorliegt.
12. Verfahren zur kosmetischen Behandlung von Hautbereichen mit Falten, das **dadurch gekennzeichnet ist, dass** es darin besteht, auf diese eine kosmetische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 in einer Menge aufzubringen, die durch eine straffende Wirkung die Falten oder Fältchen kaschieren kann.
13. Verwendung mindestens eines in Anspruch 1 definierten Polymers in einer kosmetischen Zusammensetzung oder zur Herstellung einer pharmazeutischen Zusammensetzung, um die Falten und/oder Fältchen der Haut zu vermindern, verschwinden zu lassen, zu verbergen und/oder zu kaschieren.